

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 195 36 708 C 1

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 03 C 3/093**  
B 65 D 1/09  
A 61 J 1/00

②1 Aktenzeichen: 195 36 708.1-45  
②2 Anmeldetag: 30. 9. 95  
④3 Offenlegungstag: —  
④5 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 31. 10. 96

DE 195 36 708 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:  
Jenaer Glaswerk GmbH, 07745 Jena, DE

⑦2 Erfinder:  
Watzke, Eckhart, Dipl.-Ing., 07749 Jena, DE;  
Kämpfer, Andrea, Dipl.-Ing., 07745 Jena, DE; Brix,  
Peter, Dr., 55116 Mainz, DE; Ott, Franz, Dr., 95666  
Mitterteich, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 42 30 607 C1  
DE 37 22 130 C2  
DD 3 01 821 A7

⑤4 Zirkon- und lithiumoxidhaltiges Borosilicatglas hoher chemischer Beständigkeit und geringer Viskosität und dessen Verwendung

⑤7 Es wird ein zirkon- und lithiumoxidhaltiges Borosilicatglas hoher chemischer Beständigkeit und geringer Viskosität mit einer hydrolytischen Beständigkeit nach DIN ISO 719 der ersten Klasse, einer Säurebeständigkeit nach DIN 12116 der ersten Klasse und einer Laugenbeständigkeit nach DIN ISO 659 der ersten Klasse und mit geringen Verarbeitungstemperaturen  $V_A$  zwischen 1180°C und 1230°C, und einer Wärme-  
dehnung  $\alpha_{20/300} = 4,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  beschrieben, welches die Zusammensetzung (in Gewichtsprozent auf Oxidbasis) hat von  $\text{SiO}_2$  73-75;  $\text{B}_2\text{O}_3$  7-10;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5-7;  $\text{ZrO}_2$  1-3;  $\text{Li}_2\text{O}$  0,5-1,5;  $\text{Na}_2\text{O}$  0-10;  $\text{K}_2\text{O}$  0-10;  $\text{MgO}$  0-3;  $\text{CaO}$  0-3;  $\text{BaO}$  0-3;  $\text{SrO}$  0-3;  $\text{ZnO}$  0-3; Verhältnis  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 \geq 7,5$ ;  $\Sigma \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$  80-83 sowie  $\Sigma \text{MgO} + \text{CaO} + \text{BaO} + \text{SrO} + \text{ZnO} \leq 3$  und Fluoride 0-3. Besonders geeignet ist das Glas für die Verwendung als vielseitig einsetzbares Pharmaprimärpackmittel, z. B. als Ampullenglas.

DE 195 36 708 C 1

## Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein zirkon- und lithiumoxidhaltiges Borosilicatglas mit einer hydrolytischen Beständigkeit, einer Säure- und einer Laugenbeständigkeit innerhalb der ersten Klasse und geringen Viskositäten vor allem im Verarbeitungsbereich.

Die Pharmaindustrie benötigt für die Verwendung als Primärpackmittel, z. B. als Ampullenglas, Gläser mit besten chemischen Beständigkeiten. Bisherige kommerzielle pharmazeutische Ampullengläser besitzen Beständigkeiten der hydrolytischen Klasse (H) 1 (gemäß DIN ISO 719), der Säureklasse (S) 1 (gemäß DIN 12116) sowie der Laugenklasse (L) 2 (gemäß DIN ISO 695). Diesen Stand der Technik repräsentieren das Glas Fiolax® klar, Code-Nr. 8412 ( $\text{SiO}_2$  74,7;  $\text{B}_2\text{O}_3$  10,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5,0;  $\text{Na}_2\text{O}$  6,5;  $\text{CaO}$  1,5;  $\text{BaO}$  2,0; Fluoride 0,3 Gew.-%) und das JENA<sup>er</sup> Geräteglas Ggl 490/5 ( $\text{SiO}_2$  73,2;  $\text{B}_2\text{O}_3$  11,0  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5,3;  $\text{Na}_2\text{O}$  7,0;  $\text{K}_2\text{O}$  0,2;  $\text{CaO}$  0,8;  $\text{BaO}$  2,5 Gew.-%) mit einem Gewichtsverlust von 100 mg/dm<sup>2</sup> (gemäß DIN ISO 695). Eine Laugenbeständigkeit der Klasse 1, d. h. ein Gewichtsverlust von < 75 mg/dm<sup>2</sup> ist bei kommerziellen pharmazeutischen Ampullengläsern bisher nicht realisiert.

Eine wichtige Forderung der Pharmaindustrie besteht jedoch in der Bereitstellung von Primärpackmitteln mit deutlich verbesserter Laugenbeständigkeit, um neuentwickelte Injektabilia, die einen verstärkten basischen Angriff auf das Behältnis ausüben, verpacken zu können. Praktische Erfahrungen haben gezeigt, daß zur Sicherung der Laugenbeständigkeit im Produktionsprozeß die Entwicklung von Gläsern im Labor mit Gewichtsverlusten von weniger als 65 bis 70 mg/dm<sup>2</sup>, also sicher in der Laugenklasse 1 liegend, erforderlich ist.

Selbstverständlich dürfen bei der Erfüllung dieser Forderung die anderen wichtigen Glas- und Glasherstellungseigenschaften nicht verschlechtert werden. So muß H = 1 und S = 1 beibehalten werden. Weiter soll der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient  $\alpha_{20/300}$  wie bei den kommerziellen Gläsern Fiolax® klar, Code-Nr. 8412 und Ggl 490/5 ca.  $4,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  betragen und darf die Viskosität aus Qualitäts- und Kostengründen im gesamten Schmelz-, Verarbeitungs- und Kühlbereich nicht zu hoch sein.

Ein wesentlicher Parameter zur Charakterisierung der Verarbeitbarkeit des Glases ist die Verarbeitungstemperatur ( $V_A$ ), bei der die Viskosität des Glases  $10^4$  dPas beträgt. Dieser  $V_A$ -Wert soll für pharmazeutisches Ampullenglas nicht mehr als 1220°C bis 1230°C betragen, um bei der Herstellung von Rohren bzw. bei der sich anschließenden Weiterverarbeitung der Rohre zu Ampullen das Auftreten von nachteiligen Verdampfungsercheinungen von Glaskomponenten, vorrangig Alkalioxiden und Borsäure, zu verhindern und um Energiekosten zu sparen. Bei der Warmverformung des Glases auftretende Verdampfungen können zur Unbrauchbarkeit der Ampullen führen.

Zur Charakterisierung der Glasviskosität im Kühlbereich kann die Transformationstemperatur  $T_g$ , der eine Viskosität von ca.  $10^{13}$  dPas zugeordnet wird, verwendet werden. Auch sie soll nicht zu hoch sein, um Energiekosten im Kühlbereich zu sparen.

Pharmazeutische Behältergläser, wie sie in den Patentschriften DE 37 22 130 C2 und DD 3 01 821 A7 beschrieben worden sind, genügen diesen hohen Anforderungen nicht.

Gläser mit einer Zusammensetzung, wie sie aus DE 37 22 130 C2 abzuleiten sind, besitzen nicht die Laugenklasse 1. Die ein Lampenkolben- und Brandschutzsicherheitsglas beschreibende Patentschrift DE 42 30 607 C1 erwähnt in ihrem beanspruchten Bereich nur eine spezielle Zusammensetzung mit einer Laugenbeständigkeit der Klasse 1. Auch bei Gläsern einer Zusammensetzung nach DD 3 01 821 A7 ist L = 1 zwar teilweise realisiert; es zeigte sich aber, daß zum einen die Laugenklasse 1, wenn überhaupt, dann nur knapp erreicht werden konnte und zum anderen bei mehrfacher Wiederholung der Schmelze einer bestimmten Zusammensetzung der Gewichtsverlust beim Laugenbeständigkeitstest streute, so daß nicht generell L = 1 erzielt wurde. Hier sind also noch Verbesserungen nötig, um eine Laugenbeständigkeitsreserve zu haben.

Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Entwicklung von Borosilicatgläsern hoher chemischer Beständigkeit und geringer Viskosität, vorrangig mit einer hydrolytischen Beständigkeit nach DIN ISO 719 der Klasse 1, einer Säurebeständigkeit nach DIN 12116 der Klasse 1 und insbesondere einer Laugenbeständigkeit nach DIN ISO 695 der Klasse 1 mit einem Gewichtsverlust < 65 bis 70 mg/dm<sup>2</sup> sowie mit Verarbeitungstemperaturen < 1220 °C bis 1230 °C und mit linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten von  $\alpha_{20/300} = 4,8$  bis  $5,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch das in Anspruch 1 beschriebene Glas, das gewisse Mengen an Zirkonoxid und Lithiumoxid enthält, gelöst.

Im Bereich der Zusammensetzungen (Gew.-% auf Oxidbasis)  $\text{SiO}_2$  73,0–75,0 (bevorzugt 73,5–75,0);  $\text{B}_2\text{O}_3$  7,0–10,0 (bevorzugt 8,0–10,0);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5,0–7,0 (bevorzugt 5,0–6,0);  $\text{ZrO}_2$  1,0–3,0 (bevorzugt 1,0–2,5);  $\text{Li}_2\text{O}$  0,5–1,5;  $\text{Na}_2\text{O}$  0–10,0;  $\text{K}_2\text{O}$  0–10,0;  $\text{MgO}$  0–3,0;  $\text{CaO}$  0–3,0;  $\text{BaO}$  0–3,0;  $\text{SrO}$  0–3,0;  $\text{ZnO}$  0–3,0 und Fluoride 0–3,0 sind Gläser mit H = 1, S = 1, L = 1 (Gewichtsverlust < 65–70 mg/dm<sup>2</sup>), mit  $V_A$ -Werten < 1230 °C und  $\alpha_{20/300}$ -Werten von 4,8 bis  $5,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  zu erschmelzen, wenn das Verhältnis der Glasbildner  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{B}_2\text{O}_3 \geq 7,5$ ; die Summe von  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$  80,0–83,0 Gew.-% und die Summe der zweiwertigen Zusatzkomponenten  $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{BaO} + \text{SrO} + \text{ZnO} \leq 3,0$  Gew.-% beträgt. Bevorzugt ist die Summe der Alkalioxide  $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  auf 7,0–10,0 Gew.-% beschränkt.

Besonders bevorzugt ist folgender Zusammensetzungsbereich (Gew.-% auf Oxidbasis):  $\text{SiO}_2$  73,5–75,0;  $\text{B}_2\text{O}_3$  8,0–10,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5,0–6,0;  $\text{ZrO}_2$  1,0–2,5;  $\text{Li}_2\text{O}$  0,5–1,5;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,5–5,0;  $\text{K}_2\text{O}$  0,5–5,0;  $\text{CaO}$  0,5–2,0 mit  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 \geq 7,5$ ;  $\sum \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$  81,0–83,0;  $\sum \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  7,0–9,5.

Die Gläser besitzen zusätzlich noch weitere vorteilhafte Eigenschaften, die zu ihrer fehlerfreien und kostengünstigen Massenproduktion unbedingt erforderlich sind: So erfüllen sie die notwendigen Bedingungen, die an das Schmelzverhalten, die Kristallisations- und Entmischungsstabilität, die elektrische Leitfähigkeit, das Korrosionsverhalten gegenüber den Feuerfestmaterialien, die Löteneigenschaften, die Verdampfungseigenschaften usw. gestellt werden.

Ausgehend von der gerundeten Zusammensetzung des gängigen Behälterglastyps (in Gew.-% auf Oxidbasis)

$\text{SiO}_2$  75;  $\text{B}_2\text{O}_3$  11;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5;  $\sum \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  7;  $\sum \text{BaO} + \text{CaO}$  2 werden die Optimierungen, die zur erfindungsgemäßen Zusammensetzung führten, erläutert:

Zur Realisierung einer Laugenbeständigkeit der Klasse I mit einem Abtrag  $< 65$  bis  $70 \text{ mg/dm}^2$  und gleichzeitig einer relativ geringen Verarbeitungstemperatur von  $V_A < 1220$  bis  $1230^\circ\text{C}$  muß dem oben beschriebenen Borosilicatglas sowohl  $\text{ZrO}_2$  im Bereich von 1 bis 3 Gew.-% als auch 0,5–1,5 Gew.-%  $\text{Li}_2\text{O}$  zugesetzt werden (in DE 37 22 130 C2 ganz fehlend). Außerdem muß das Verhältnis der Glasbildner  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  größer als oder gleich 7,5 sein. Mit diesem Verhältnis bzw. mit dem relativ geringen Anteil an  $\text{B}_2\text{O}_3$  (7,0–10,0 Gew.-%) unterscheidet sich die erfindungsgemäße Zusammensetzung von denen aus DE 37 22 130 C2 und DD 3 01 821 A7.

Durch die Variation weiterer Komponenten ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Alkali- bzw. Erdalkalioxide,  $\text{ZnO}$ ) kann die Zusammensetzung optimiert und können die anderen wichtigen Glas- bzw. Glasherstellungseigenschaften verbessert bzw. 10 angepaßt werden.

Die gefundene Lösung ist umso überraschender, als das allgemeine Borosilicatglas  $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—M}_2\text{O—MO—ZK}$  (= Zusatzkomponenten) seit langem bekannt ist, häufig wissenschaftlich untersucht wurde und vielseitig praktisch genutzt wird.

Mittels Optimierungsrechnungen, die auf linearen Modellen beruhen, kann dieser Zusammensetzungsbereich 15 mit vorteilhaft hoher Laugenbeständigkeit im übrigen auch nicht ermittelt werden, da die Laugenbeständigkeit des Glases bei steigendem Verhältnis  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  nicht linear ansteigt, so daß eine solche Rechnung den Bereich geringer Abtragung nicht ermitteln würde.

Der Zusatz von  $\text{ZrO}_2$  und der geringe Anteil an  $\text{B}_2\text{O}_3$  verbessern die Beständigkeit gegenüber Wasser, Säuren und Laugen. Der Zusatz von  $\text{ZrO}_2$  ist jedoch durch seine geringe Löslichkeit im Glas und die Erhöhung der Viskosität des Glases begrenzt. Auch die nötige Reduzierung des  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Gehalts verursacht einen Viskositätsanstieg, der aber durch die Zugabe von Alkalioxiden, besonders von  $\text{Li}_2\text{O}$ , kompensiert werden kann.

Bei der Auswahl der Alkalioxide sind verschiedene Aspekte zu beachten: Zu große Mengen an  $\text{Li}_2\text{O}$  in der Glasschmelze verursachen einen unzulässig starken Angriff auf das Feuerfestmaterial der Schmelzwanne, so daß 0,5–1,5 Gew.-%  $\text{Li}_2\text{O}$  ein Optimum darstellen. So wie  $\text{Li}_2\text{O}$  weniger als  $\text{Na}_2\text{O}$  aus der Schmelze des betrachteten Borosilicatglases verdampft, ist der Dampfdruck von  $\text{Na}_2\text{O}$  geringer als von  $\text{K}_2\text{O}$ . Dies spricht (bei gegebenem max.  $\text{Li}_2\text{O}$ -Gehalt) für eine ausschließliche bzw. hauptsächliche Verwendung von  $\text{Na}_2\text{O}$ . Auch die geringeren Kosten der  $\text{Na}_2\text{O}$ -Rohstoffe sind ein weiteres Argument.

Bei besonderen Anwendungsfällen des erfindungsgemäßen Glases ist es sogar zwingend nötig, auf die Verwendung von  $\text{K}_2\text{O}$  ganz zu verzichten: z. B. bei der Herstellung von "photomultiplier tubes". Die  $\text{K}_2\text{O}$ -Rohstoffe 30 können nämlich geringste Mengen von radioaktiven Verunreinigungen enthalten, und diese würden u. U. ein Ansteigen des Rauschpegels im Photomultiplier verursachen.

Dagegen müssen bei CaO-armen und CaO-freien Syntheseverarianten zur Einstellung des gewünschten  $\alpha_{20/300}$ -Wertes größere Anteile an  $\text{K}_2\text{O}$  eingesetzt werden.

Für CaO-freie Synthesen ist folgender Zusammensetzungsbereich (Gew.-% auf Oxidbasis) vorteilhaft: 35

$\text{SiO}_2$  73,5–75,0;  $\text{B}_2\text{O}_3$  8,0–10,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5,0–6,0;  $\text{ZrO}_2$  1,0–2,5;  $\text{Li}_2\text{O}$  0,5–1,5;  $\text{Na}_2\text{O}$  0–3,0;  $\text{K}_2\text{O}$  4,0–7,0 mit  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 \geq 7,5$ ;  $\sum \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$  81,0–83,0;  $\sum \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  7,0–10,0.

Auch ist bekannt, daß bei der Weiterverarbeitung von Rohren zu Ampullen durch die Wiedererwärmung des Glases bei hohen Verformungstemperaturen ein hoher  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt besonders schnell zu Ausblühungen an der Glasoberfläche führen kann. Dem kann jedoch schon durch das Absenken des  $V_A$ -Wertes durch die  $\text{ZrO}_2$ - und  $\text{Li}_2\text{O}$ -Zugabe und auch durch die alleinige Verwendung von  $\text{K}_2\text{O}$  bzw. die gleichzeitige Verwendung von  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  und durch geringe Zusätze von  $\text{ZnO}$  entgegengewirkt werden.

Da die Verdampfungsprodukte bei hohen Temperaturen in technischen Borosilicatgläsern, meistens Metab- 45 orate, unabhängig von der Art des verwendeten Alkalioxides ( $\text{M}_2\text{O}$ ) einen Borsäuremodul

$\Psi = \text{B}_2\text{O}_3 / (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{M}_2\text{O})$  (in Mol.-%) von 0,53 bis 0,58

besitzen und damit dem Borsäuremodul der Glaszusammensetzung sehr nahe kommen, was eine Verdampfung erleichtert, ist es erforderlich, die Verdampfung beim Schmelzprozeß auf anderem Wege, nämlich durch eine ausgewogene Erhöhung der Viskosität zu reduzieren.

Dies wird durch relativ hohe Gehalte an  $\text{SiO}_2$  (73,0–75,0 Gew.-%) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5,0–7,0 Gew.-%) erreicht.

Mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil dieser Höhe unterscheidet sich die erfindungsgemäße Glaszusammensetzung wiederum von den Zusammensetzungen aus DD 3 01 821 A7. Auch die Glaszusammensetzungen aus DE 42 30 607 C1 enthalten mit 1,5–4,0 Gew.-% deutlich weniger  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Wird der Anteil an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  noch weiter erhöht als erfindungsgemäß beansprucht, steigt die Viskosität 55 und damit auch der  $V_A$ -Wert zu stark an, was auch die Läuterung verschlechtert. Auch führen zu große  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteile zu einer merklichen Verschlechterung der Säurebeständigkeit.

Unter Beachtung aller vor- und nachteiligen Wirkungen der Bestandteile eines solchen hochwertigen, vielseitig einsetzbaren pharmazeutischen Ampullenglases erweist sich die folgende Glaszusammensetzung (Gew.-% auf Oxidbasis) als besonders vorteilhaft: 60

$\text{SiO}_2$  74,0–74,5;  $\text{B}_2\text{O}_3$  8,5–9,5 (besonders bevorzugt 9,0–9,5);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5,3–6,0 (besonders bevorzugt 5,3–5,8);  $\text{ZrO}_2$  1,6–2,0;  $\text{Li}_2\text{O}$  0,7–1,3 (besonders bevorzugt 0,9–1,1);  $\text{Na}_2\text{O}$  3,0–5,0;  $\text{K}_2\text{O}$  2,0–5,0 (besonders bevorzugt 2,0–4,0);  $\text{CaO}$  0,5–1,6 (besonders bevorzugt 0,8–1,2); mit  $\sum \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$  81,3–82,0 und  $\sum \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  7,0–9,5 (besonders bevorzugt 7,0–9,0).

So wird bei einem  $\alpha$ -Wert von ca.  $4,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  eine hervorragende chemische Beständigkeit von  $H = 1$ ,  $S = 1$  und  $L = 1$  (Abtrag  $< 65 \text{ mg/dm}^2$ ) und ein  $V_A$ -Wert von sogar  $\leq 1200^\circ\text{C}$  erreicht.

Da CaO eine stabilisierende Wirkung auf die Säurebeständigkeit ausübt, sollten, wenn möglich, geringe Mengen im Glas enthalten sein. Ebenfalls sind geringe Mengen von BaO zur weiteren Viskositätsniedrigung

und Absenkung der Schmelztemperaturen hilfreich. Es kann andererseits auch nötig sein, daß das Glas kein oder nur sehr wenig BaO und CaO enthält, da bekannt ist, daß diese Komponenten mit einigen speziellen Injektionslösungen in unerwünschter Weise reagieren können.

Wenn die jeweiligen pharmazeutischen und technischen Einsatzgebiete nicht höchste Ansprüche an die chemische Beständigkeit stellen, können die Glaseigenschaften durch Zusätze der weiteren zweiwertigen Komponenten SrO, MgO und ZnO sowie durch Variation der CaO- und BaO-Anteile weiter modifiziert werden.

Ihr Gesamtanteil muß aber auf bis zu maximal 3,0 Gew.-% begrenzt bleiben, womit sich die erfindungsgemäße Zusammensetzung von der aus DE 42 30 607 C1 bekannten Zusammensetzung ( $\sum \text{MgO} + \text{CaO} + \text{BaO} + \text{ZnO} + \text{SrO} + \text{ZrO}_2 = 6$  bis  $10 \approx \sum \text{MgO} + \text{CaO} + \text{BaO} + \text{ZnO} + \text{SrO} = 3$  bis  $9,5$  bei  $\text{ZrO}_2 = 0,5$  bis  $3$ ) unterscheidet.

Außerdem können den erfindungsgemäßen Glaszusammensetzungen geringe Mengen von Fluoriden zur Schmelzbeschleunigung bzw. zur weiteren Viskositätsniedrigung oder bekannte Läutermittel wie Chloride und  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  zugesetzt werden.

#### Ausführungsbeispiele

In Tabelle 1 werden erfindungsgemäße Glaszusammensetzungen und ihre wesentlichen die Erfindung betreffenden Eigenschaften wiedergegeben.

Es ist ersichtlich, daß bei Einhaltung der vorgegebenen Wärmedehnung von  $\alpha_{20/300} = 4,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  die Laugenbeständigkeit L, ausgedrückt durch geringe Abtragswerte von 58 bis 65  $\text{mg/dm}^2$ , sehr sicher in der Klasse 1 liegt und die Verarbeitungstemperaturen mit  $V_A$ -Werten von  $1180^\circ\text{C}$  bis  $1220^\circ\text{C}$  niedrig sind.

Tabelle 1

#### Beispiele erfindungsgemäßer Gläser

##### Glaszusammensetzungen in Gew.-%

Glasbezeichnung	1	2	3	4	5
$\text{SiO}_2$	74,3	74,2	74,3	74,3	74,3
$\text{B}_2\text{O}_3$	9,3	8,8	9,3	9,3	9,3
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5,5	5,8	5,5	5,5	5,5
$\text{ZrO}_2$	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
$\text{Li}_2\text{O}$	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
$\text{Na}_2\text{O}$	4,0	3,0	3,5	3,0	2,0
$\text{K}_2\text{O}$	3,0	4,0	3,8	4,6	6,1
CaO	1,1	1,4	0,8	0,5	-
mit					
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	8,0	8,4	8,0	8,0	8,0
$\sum \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$	81,6	81,8	81,6	81,6	81,6
$\sum \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	8,0	8,0	8,3	8,6	9,1

##### Wesentliche Glaseigenschaften

Glasbezeichnung	1	2	3	4	5
$\alpha_{20/300} (10^{-6} \text{ K}^{-1})$	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9
L ( $\text{mg/dm}^2$ )	62	58	63	64	65
$V_A (^\circ\text{C})$	1180	1200	1190	1200	1220

Zur Demonstration weiterer günstiger Eigenschaften werden zu dem Beispiel 1 noch folgende Angaben gemacht:

Dichte  $\rho$ :  $2,36 \text{ g/cm}^3$   
 Transformationstemperatur  $T_g$ :  $540^\circ\text{C}$   
 oberer Kühlpunkt OKP:  $550^\circ\text{C}$

Erweichungspunkt  $E_w$ : 785°C

Kristallisations- und Entmischungsstabilität: ausreichend gut zur fehlerfreien Herstellung des Glases als Massenerzeugnis.

Die  $T_g$ - und OKP-Temperaturen belegen, daß das Glas auch im Kühlbereich relativ geringe und damit günstige Viskositäten besitzt, so daß eine kostengünstige Kühlung möglich ist.

Die Gläser wurden in herkömmlicher Weise im gasbeheizten Laborofen bei 1620 °C in 0,5-l-Tiegeln im Zeitraum von ca. vier Stunden erschmolzen, anschließend in Metallformen zu Blöcken gegossen und gekühlt. Als Rohstoffe wurden Sand,  $H_3BO_3$ ,  $Al(OH)_3$ , Alkali- und Erdalkalicarbonate, -nitrate, Zirkonerde und ZnO eingesetzt. Die Gläser zeigten ein gutes Schmelzverhalten. Als Rohstoffe können auch die für technische Gläser üblicherweise verwendeten Rohstoffe eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Glas ist vorrangig zur Verwendung als vielseitig einsetzbares Pharmaprimärpackmittel, z. B. als Ampullenglas, geeignet. Es ist darüber hinaus auch als Geräteglas für Labor- und andere technische Anwendungen einzusetzen.

#### Patentansprüche

1. Zirkon- und lithiumoxidhaltiges Borosilicatglas hoher chemischer Beständigkeit und geringer Viskosität, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von

$SiO_2$	73,0—75,0	20
$B_2O_3$	7,0—10,0	
$Al_2O_3$	5,0—7,0	
$ZrO_2$	1,0—3,0	
$Li_2O$	0,5—1,5	
$Na_2O$	0—10,0	25
$K_2O$	0—10,0	
$MgO$	0—3,0	
$CaO$	0—3,0	
$BaO$	0—3,0	30
$SrO$	0—3,0	
$ZnO$	0—3,0	
Fluoride	0—3,0	
mit		
$SiO_2/B_2O_3$	$\geq 7,5$	35
$\sum SiO_2 + Al_2O_3 + ZrO_2$	80,0—83,0	
$\sum MgO + CaO + BaO + SrO + ZnO$	$\leq 3,0$	

2. Zirkon- und lithiumoxidhaltiges Borosilicatglas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von

$SiO_2$	73,5—75,0	
$B_2O_3$	8,0—10,0	
$Al_2O_3$	5,0—6,0	45
$ZrO_2$	1,0—2,5	
$Li_2O$	0,5—1,5	
$Na_2O$	0—10,0	
$K_2O$	0—10,0	
$MgO$	0—3,0	50
$CaO$	0—3,0	
$BaO$	0—3,0	
$SrO$	0—3,0	
$ZnO$	0—3,0	55
mit		
$SiO_2/B_2O_3$	$\geq 7,5$	
$\sum SiO_2 + Al_2O_3 + ZrO_2$	80,0—83,0	
$\sum Li_2O + Na_2O + K_2O$	7,0—10,0	
$\sum MgO + CaO + BaO + SrO + ZnO$	$\leq 3,0$	60

3. Borosilicatglas nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von

65

	SiO <sub>2</sub>	73,5—75,0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,0—10,0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0—6,0
	ZrO <sub>2</sub>	1,0—2,5
5	Li <sub>2</sub> O	0,5—1,5
	Na <sub>2</sub> O	0,5—5,0
	K <sub>2</sub> O	0,5—5,0
	CaO	0,5—2,0
10	mit	
	SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≥ 7,5
	Σ SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub>	81,0—83,0
	Σ Li <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	7,0—9,5

15 4. Borosilicatglas nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von

	SiO <sub>2</sub>	73,5—75,0
20	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,0—10,0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0—6,0
	ZrO <sub>2</sub>	1,0—2,5
	Li <sub>2</sub> O	0,5—1,5
	Na <sub>2</sub> O	0—3,0
25	K <sub>2</sub> O	4,0—7,0
	mit	
	SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≥ 7,5
	Σ SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub>	81,0—83,0
30	Σ Li <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	7,0—10,0

5. Borosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis von

35	SiO <sub>2</sub>	74,0—74,5
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,5—9,5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,3—6,0
	ZrO <sub>2</sub>	1,6—2,0
40	Li <sub>2</sub> O	0,7—1,3
	Na <sub>2</sub> O	3,0—5,0
	K <sub>2</sub> O	2,0—5,0
	CaO	0,5—1,6
45	mit	
	Σ SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub>	81,3—82,0
	Σ Li <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	7,0—9,5

50 6. Borosilicatglas nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis von

	SiO <sub>2</sub>	74,0—74,5
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,0—9,5
55	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,3—5,8
	ZrO <sub>2</sub>	1,6—2,0
	Li <sub>2</sub> O	0,9—1,1
	Na <sub>2</sub> O	3,0—5,0
	K <sub>2</sub> O	2,0—4,0
60	CaO	0,8—1,2
	mit	
	Σ SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub>	81,3—82,0
	Σ Li <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	7,0—9,0

65

7. Verwendung des Borosilicatglases nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche mit einer hydrolytischen Beständigkeit nach DIN ISO 719 der Klasse 1, einer Säurebeständigkeit nach DIN 12116 der

Klasse 1, einer Laugenbeständigkeit nach DIN ISO 659 der Klasse 1 mit einem Gewichtsverlust kleiner als  $70 \text{ mg/dm}^2$ , Verarbeitungstemperaturen  $V_A$  von max.  $1230^\circ\text{C}$  und einem linearen Wärmedehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300} = 4,8-5,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  als Pharmaprimärpackmittel, z. B. als Ampullenglas, sowie als Geräteglas für Labor- und andere technische Anwendungen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -